

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08333374
PUBLICATION DATE : 17-12-96

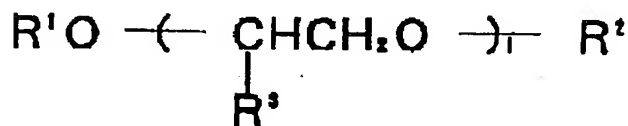
APPLICATION DATE : 12-06-95
APPLICATION NUMBER : 07170352

APPLICANT : NITTO KASEI CO LTD;

INVENTOR : KATSUMURA RYUICHI;

INT.CL. : C07F 7/12

TITLE : PRODUCTION OF HALOGEN
ATOM-BOUND SILICON COMPOUND



I



II



III

ABSTRACT : PURPOSE: To safely obtain the subject compound in high yield without removing by-products by coupling a specific silicon compound with a Grignard reagent dissolved in a polyalkylene glycol dialkyl ether as solvent followed by extraction with a hydrocarbon solvent and then purification.

CONSTITUTION: A Grignard reagent of the formula R^4MgX (R^4 is a hydrocarbon; X is a halogen) dissolved in a polyalkylene glycol dialkyl ether of formula I (R^1 and R^2 are each a 1-8C alkyl; R^3 is H or methyl; (I) is 1-6) as solvent is subjected to coupling reaction with a silicon compound of formula II (R^5 is a hydrocarbon or H; (m) is 0-2) followed by extracting a silicon compound of formula III ((m+n) is 1-3) from the resultant reaction mixture liquid by using a hydrocarbon solvent (pref. n-hexane, cyclohexane, n-heptane, n-octane, n-decane, n-undecane or n-dodecane) and then carrying out a purification of the compound.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

JP (Kokai) 8-333374

Published on December 17, 1996

Filed by Nitto Chemical

Filed on June 12, 1995

Inventors: N. Sakamoto, M. Fujikawa, H. Haneda, and R. Katsumura

(Translation by Takamori Technical Translation Services)

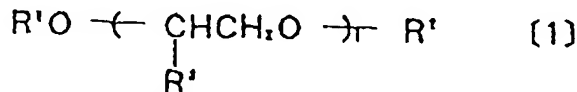
[Title of Invention]

Manufacturing method of halogen atom-bonded silicic compound

[Abstract]

[Constitution] Manufacturing method of halogen atom-bonded silicic compound featured in that Grignard reagent, of which the solvent is polyalkyleneglycoldialkylether expressed by the general formula [1]

[Chem. 1]



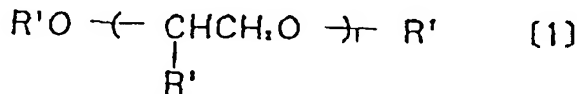
(R¹, R² : alkyl group of carbon number 1 ~ 8, R³ : hydrogen atom or methyl group, l : an integer 1 ~ 6), and a silicic compound are reacted for coupling, and subsequently, extraction-purification from the reaction liquid mixture is carried out by using hydrocarbon base solvent.

[Effect] According to the manufacturing method of the present invention, the process for removal of by-product such as magnesium halide complex, etc. generated by the coupling reaction is not necessary, and even in the case the product is of high boiling point, the industrial production of halogen atom-bonded silicic compound can be carried out easily, safely, and in high yield.

[Claims]

[Claim 1] Manufacturing method of halogen atom-bonded silicic compound featured in that a Grignard reagent, of which the solvent is polyalkyleneglycoldialkylether expressed by the general formula [1]

[Chem 1]



(in the formula, R¹, R² are alkyl groups of carbon number 1 ~ 8 and can be identical or different, R³ is a hydrogen atom or a methyl group, and l is an integer 1 ~ 6), and which is expressed by the general formula [2]

[Chem. 2]



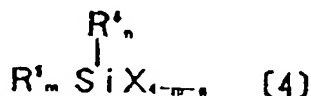
(in the formula, R^4 is a hydrocarbon group, and X shows a halogen atom), and a silicic compound which is expressed by the general formula [3]

[Chem. 3]



(in the formula, R^5 shows a hydrocarbon group or a hydrogen atom, X shows a halogen atom, and m shows an integer 0 ~ 3) are subjected to coupling reaction, and subsequently the silicic compound expressed by the general formula [4]

[Chem. 4]



(in the formula, R^4 , R^5 show hydrocarbon group or hydrogen atom, X shows a halogen atom, and $m + n$ shows an integer 1 ~ 3) is extracted from the reaction liquid mixture and purified by using hydrocarbon base solvent.

[Claim 2] Manufacturing method of halogen atom-bonded silicic compound according to the claim 1 in which the hydrocarbon base solvent is n-hexane, cyclohexane, n-heptane, n-octane, n-decane, n-undecane, or n-dodecane.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Area of application in industry] The present invention relates to a manufacturing method of halogen atom-bonded silicic compound which is suitable to the industrial production.

[0002]

[Conventional technology] Nowadays, halogen atom-bonded silicic compound is widely used as protecting group in the manufacturing process of medicines, raw material of surfactants, modifier of polymer, and other intermediate. However, since the halogen atom-bonded silicic compound has Si-X bond (X : halogen) in its molecular structure, it is hydrolyzed immediately when it contacts with water, and also, it corrodes stainless steel section of the reactor vessel, etc. in its production process, and currently, therefore, roundabout processes have to be taken for its industrial production. Such a halogen atom-bonded silicic compound is usually produced by using Grignard reagent, and such solvent as tetrahydrofuran (THF), diethylether, dibutylether, etc. is often used as its reaction solvent. However, when such ether solvent is used, the magnesium chloride-ether complex generated as the by-product of the coupling reaction between the Grignard reagent and silicic compound is not dissolved in the ether solvent and deposited as crystals in large quantity. Consequently, in order to isolate and purify the product, it is necessary first to remove crystals deposited in large quantity by the coupling reaction by such a method as filtration, etc., and otherwise, it becomes difficult to purify the product by distillation, etc. later. In order to remove magnesium chloride-ether complex by filtration, a corrosion-resistant and thus expensive production equipment is required since the product is corrosive, and also, the complex to be removed by filtration is highly flammable, and the work environment is aggravated by the vapor of ether solvent which

has strong smell, and further, the processing of the removed complex with water, etc. is exothermic, and thus the process for after-treatment becomes troublesome

[0003]

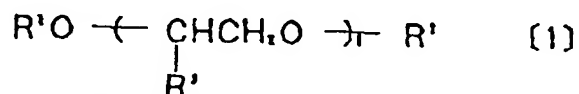
[Problems to be solved by the invention] In the light of this situation, the present inventors found that it is possible to obtain uniform reaction liquid mixture without crystal deposition of magnesium halide complex at all after the coupling reaction, if a specific polyalkyleneglycoldialkylether solvent is used as the solvent for the Grignard reagent instead of the ether solvent such as THF, diethylether, etc. which has been used previously. However, since the boiling point of the polyalkyleneglycoldialkylether solvent used in this method is as high as 170 ~ 300°C, it is difficult to isolate and purify the product directly by distillation from the reaction liquid mixture if the product is high boiling point silicic compound.

[0004]

[Method to solve the problems] Accordingly, the present inventors carried out intensive studies on the method for the industrial production of halogen atom-bonded silicic compound and found that, after the coupling reaction of a Grignard reagent, for which a specific polyalkyleneglycoldialkylether is used as the solvent, and a silicic compound, halogen atom-bonded silicic compound, which is the target substance, can be obtained easily and safely and in high yield if its extraction-purification from the reaction liquid mixture is carried out by using hydrocarbon base solvent.

[0005] The present invention is a manufacturing method of halogen atom-bonded silicic compound featured in that a Grignard reagent, of which the solvent is polyalkyleneglycoldialkylether expressed by the general formula [1]

[Chem. 5]



(in the formula, R^1 , R^2 are alkyl groups of carbon number 1 ~ 8 and can be identical or different, R^3 is a hydrogen atom or a methyl group, and l is an integer 1 ~ 6), and which is expressed by the general formula [2]

[0006]

[Chem. 6]



(in the formula, R^4 is a hydrocarbon group, and X shows a halogen atom), and a silicic compound which is expressed by the general formula [3]

[0007]

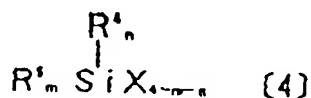
[Chem. 7]



(in the formula, R^5 shows a hydrocarbon group or a hydrogen atom, X shows a halogen atom, and m shows an integer 0 ~ 3) are subjected to coupling reaction, and subsequently the silicic compound expressed by the general formula [4]

[0008]

[Chem. 8]



(in the formula, R^4 , R^5 show hydrocarbon group or hydrogen atom, X shows a halogen atom, and $m + n$ shows an integer 1 ~ 3) is extracted from the reaction liquid mixture and purified by using hydrocarbon base solvent.

[0009] According to the manufacturing method of the present invention, halogen atom-bonded silicic compound can be isolated easily and in high yield without inclusion of other by-product by carrying out the extraction of the reaction liquid mixture after the coupling reaction with hydrocarbon base solvent such as n-hexane, cyclohexane, n-heptane, n-octane, n-decane, n-undecane, n-dodecane, benzene, toluene, xylene, etc.. Such hydrocarbon base solvent can be added either before or after the coupling reaction, but if it is added when the Grignard reagent is prepared, the viscosity of the Grignard reagent is lowered, and thus it may effect to improve the yield of the reagent.

[0010] The Grignard reagent of the present invention is prepared by using polyalkyleneglycoldialkylether expressed by the general formula [1] as the solvent. When the polyalkyleneglycoldialkylether is used as the solvent, the reaction liquid mixture after the coupling reaction between the Grignard reagent of the general formula [2] and the silicic compound of the general formula [3] can be maintained in uniform solution state since magnesium chloride complex generated as by-product is not deposited as crystals.

[0011] The polyalkyleneglycoldialkylether expressed by the general formula [1] can be, for example, diethyleneglycoldiethylether, diethyleneglycoldibutylether, diethyleneglycolethylmethylether, dipropyleneglycoldimethylether, dipropyleneglycoldiethylether, dipropyleneglycoldibutylether, dipropyleneglycolisopropylmethylether, dipropyleneglycolisopropylethylether, triethyleneglycoldimethylether, tetraethyleneglycoldimethylether, tripropyleneglycoldimethylether, pentaethyleneglycoldimethylether, hexaethyleneglycoldimethylether, etc..

[0012] Incidentally, even if the Grignard reagent is prepared by such solvents as tetrahydrofuran (THF), diethylether, etc. and then these solvents are exchanged with the polyalkyleneglycoldialkylether solvent of the present invention, it is as effective as the case when the Grignard reagent, of which the solvent is polyalkyleneglycoldialkylether from the start, is used.

[0013] For the Grignard reagent (R^4MgX) expressed by the general formula [2] according to the present invention, R^4 can be an alkyl group, alkenyl group, alkynyl group, aralkyl group, cycloalkyl group, aryl group, etc., but it is not limited to these. Specifically, it can be methylmagnesium chloride, methylmagnesium bromide, ethylmagnesium chloride, ethylmagnesium bromide, propylmagnesium chloride, propylmagnesium bromide, i-propylmagnesium chloride, i-propylmagnesium bromide, butylmagnesium chloride, butylmagnesium bromide, i-butylmagnesium chloride, i-butylmagnesium bromide, sec-butylmagnesium chloride, sec-butylmagnesium bromide, t-butylmagnesium chloride, t-butylmagnesium bromide, amylmagnesium chloride, hexylmagnesium chloride, octylmagnesium chloride, decylmagnesium chloride, dodecylmagnesium chloride, vinylmagnesium chloride, allylmagnesium chloride, 1-propenylmagnesium chloride, 1-methylvinylmagnesium chloride, 2-butenylmagnesium chloride, benzylmagnesium chloride, cyclopentylmagnesium chloride, cyclohexylmagnesium chloride, cyclooctylmagnesium chloride, 2-propynylmagnesium chloride, ethynylmagnesium chloride, phenylmagnesium chloride, phenylmagnesium

bromide, o-tolylmagnesium chloride, p-tolylmagnesium chloride, fluorophenylmagnesium chloride, xylylmagnesium chloride, etc. The Grignard reagent expressed by the general formula [2] is prepared with the polyalkyleneglycoldialkylether expressed by the general formula [1] as the solvent, and if hydrocarbon base solvent such as n-hexane, cyclohexane, n-heptane, n-octane, n-decane, n-undecane, n-dodecane, benzene, toluene, xylene, etc. is added in advance during its preparation, the viscosity of the Grignard reagent is lowered, and thus it may effect to improve the yield of the reagent.

[0014] Of the silicic compound $[R^5_m SiX_{4-m}]$ used in the manufacturing method of the present invention and expressed by the general formula [3], R^5 in the formula is a hydrocarbon group such as alkyl group, alkenyl group, aryl group, aralkyl-group, etc. or a hydrogen atom, and also, X is a halogen atom such as chlorine atom, bromine atom, iodine atom, etc.. The silicic compound expressed by the general formula [3] can be, for example, tetrachlorosilane, methyltrichlorosilane, dimethyldichlorosilane, ethyltrichlorosilane, diethyldichlorosilane, phenyltrichlorosilane, diphenyldichlorosilane, vinyltrichlorosilane, allyltrichlorosilane, methylvinylchlorosilane, trichlorosilane, methyldichlorosilane, etc..

[0015] The coupling reaction between the Grignard reagent expressed by the general formula [2] and the silicic compound expressed by the general formula [3] may be carried out in the presence of catalyst. The catalyst effective for this coupling reaction is, for example, cyano compound, thiocyanate compound, or acetylacetonate compound, etc., and specifically, it can be copper cyanide, silver cyanide, mercury cyanide, tributyltin cyanide, trimethylsilyl cyanide, copper thiocyanate, silver thiocyanate, sodium thiocyanate, potassium thiocyanate, tetrabutylammonium thiocyanate, copper acetylacetonate, nickel acetylacetonate, cobalt acetylacetonate, magnesium acetylacetonate, zinc acetylacetonate, iron acetylacetonate, manganese acetylacetonate, potassium acetylacetonate, etc..

[0016] The halogen atom-bonded silicic compounds expressed by the general formula [4] and synthesized by the manufacturing method of the present invention are listed in the following, but the compounds are not limited to them. They are, for example, t-butylphenyldichlorosilane, t-butylphenyldichlorosilane, di t-butylchlorosilane, ethyl t-butylchlorosilane, dimethyl t-butylchlorosilane, methyldibutylchlorosilane, methylphenyldichlorosilane, dimethylphenylchlorosilane, methylphenylchlorosilane, methyldiphenylchlorosilane, vinylphenylchlorosilane, methylvinylphenylchlorosilane, allylphenyldichlorosilane, allyldiphenylchlorosilane, dimethylcyclohexylchlorosilane, methylcyclohexyldichlorosilane, dimethylbenzylchlorosilane, dimethyloctylchlorosilane, 1,4-bis(dimethylchlorosilyl)benzene, methyldecyldichlorosilane, methyldodecyldichlorosilane, 2-(bicycloheptyl)dimethylchlorosilane, etc..

[0017]

[Examples] In the following, the present invention is explained by examples, of which the products were identified by NMR and gas chromatography, and confirmed that they were identical to the known samples.

[0018] Example 1

Magnesium 12.2 g (0.5 mole) and diethyleneglycoldibutylether 120 g were loaded in a flask of 1000 ml furnished with a thermometer, a reflux condenser, a stirrer, and a dropping funnel, heated to 80°C in nitrogen atmosphere, and t-butyl chloride 46.2 g (0.5 mole) was dropped while maintaining the liquid at 80 ~ 90°C by taking 2 hours. After

completion of the dropping, the reactants were stirred at 80 ~ 90°C for 2 hours, and diethyleneglycoldibutylether solution of t-butylmagnesium chloride (Grignard reagent) was obtained. To this Grignard reagent, copper cyanide 0.35 g was added, and while stirring and maintaining the liquid at 50 ~ 60°C diphenyldichlorosilane 98.8 g (0.39 mole) was dropped by taking 2 hours. After completion of the dropping, the liquid was stirred for 3 hours at 60°C (Inside of the flask was dark red and transparent, and no deposition of $MgCl_2$ crystals was noticed). Subsequently, n-heptane 300 g was added and stirred for 30 minutes at 20 ~ 40°C, and when the liquid was held stationary, it separated into 2 layers. The top layer (n-heptane layer) was taken out, and n-heptane 200 g was added again to the bottom layer (diethyleneglycoldibutylether layer), and after stirring, the liquid was held stationary, and then the top layer was taken out. The similar extraction operation by n-heptane was further repeated two more times. After concentrating the n-heptane extracted liquid (4 repetitions) obtained in this manner, t-butyl diphenylchlorosilane 87.9 g (yield 82 %) of the boiling point 182 ~ 186°C/5 mmHg was obtained by distillation.

[0019] Examples 2 ~ 5

By the same procedure as the example 1 except that phenyltrichlorosilane, trichlorosilane, ethyltrichlorosilane, dimethyldichlorosilane were used instead of diphenyldichlorosilane in the example 1, halogen atom-bonded silicic compounds were obtained. The results are shown in Table 1.

[0020]

[Table 1]

	silicic compound of general formula [3]	product : general formula [4]	boiling point (°C/mmHg)	yield (by %)
example 1	diphenyldichlorosilane (98.8 g)	t-butyl diphenylchlorosilane	182-186/5	87.9 g (82 %)
example 2	phenyltrichlorosilane (82.5 g)	t-butyl phenyldichlorosilane	123-126/25	59.1 g (65 %)
example 3	trichlorosilane (26.4 g)	di t-butylchlorosilane	81-84/45	29.6 g (85 %)
example 4	ethyltrichlorosilane (63.8 g)	ethyl t-butylchlorosilane	148-150/760	63.5 g (88 %)
example 5	dimethyldichlorosilane (50.3 g)	dimethyl t-butylchlorosilane	123-125/760	51.1 g (87 %)

[0021] Example 6

Magnesium 12.2 g (0.5 mole), diethyleneglycoldiethylether 98 g, and toluene 32 g were loaded in a flask of 500 ml furnished with a thermometer, a reflux condenser, a stirrer, and a dropping funnel, heated to 85°C in nitrogen atmosphere, and chlorobenzene 56.3 g (0.5 mole) was dropped while maintaining the liquid at 85 ~ 90°C by taking 3 hours. After completion of the dropping, the reactants were stirred at 85 ~ 90°C for 3 hours, and phenylmagnesium chloride (Grignard reagent) was obtained. Subsequently, n-hexane 100 g and methyltrichlorosilane 58.3 g (0.39 mole) were loaded in a flask of 1000 ml furnished with a thermometer, a reflux condenser, a stirrer, and a dropping funnel, and this Grignard reagent was dropped while maintaining the liquid at 40 ~ 50°C by taking 3 hours. After completion of the dropping, the liquid was stirred for 3 hours at 50 ~ 55°C. After completion of the reaction, n-hexane 300 g was added and stirred for 30 minutes at 20 ~ 40°C, and when the liquid was held stationary, it separated into 2 layers. The top layer (n-hexane layer) was taken out, and n-hexane 200 g was added again to the bottom layer (diethyleneglycoldiethylether layer), and after stirring, the liquid was held stationary, and then the top layer was taken out. The similar extraction operation by n-hexane was

further repeated two more times. After concentrating the n-hexane extracted liquid (4 repetitions) obtained in this manner, methylphenyldichlorosilane 58.1 g (yield 78 %) of the boiling point 79 ~ 83°C/5 mmHg was obtained by distillation.

[0022] Examples 7 ~ 9

By the same procedure as the example 6 except that dimethyldichlorosilane, methyldichlorosilane, vinyltrichlorosilane were used instead of methyltrichlorosilane in the example 6, halogen atom-bonded silicic compounds were obtained. The results are shown in Table 2.

[0023]

[Table 2]

	silicic compound of general formula [3]	product : general formula [4]	boiling point (°C/mmHg)	yield (by %)
example 6	methyltrichlorosilane (58.3 g)	methylphenyldichlorosilane	79-83/5	58.1 g (78 %)
example 7	dimethyldichlorosilane (50.3 g)	dimethylphenylchlorosilane	82-86/17	60.4 g (91 %)
example 8	methyldichlorosilane (44.9 g)	methylphenylchlorosilane	85-89/42	56.2 g (92 %)
example 9	vinyltrichlorosilane (31.5 g)	vinylphenylchlorosilane	145-149/2	35.8 g (75 %)

[0024] Example 10

Magnesium 12.2 g (0.5 mole) and dipropyleneglycoldiethylether 100 g were loaded in a flask of 1000 ml furnished with a thermometer, a reflux condenser, a stirrer, and a dropping funnel, heated to 80°C in nitrogen atmosphere, and cyclohexyl chloride 59.3 g (0.5 mole) was dropped while maintaining the liquid at 20 ~ 30°C by taking 3 hours. After completion of the dropping, the reactants were stirred at 80 ~ 90°C for 3 hours, and dipropyleneglycoldiethylether solution of cyclohexylmagnesium chloride (Grignard reagent) was obtained. To this Grignard reagent, copper acetylacetonate 0.5 g was added, and dimethyldichlorosilane 50.3 g (0.39 mole) was dropped while stirring and maintaining the liquid at 50 ~ 60°C by taking 2 hours. After completion of the dropping, the liquid was stirred for 3 hours at 60°C. Subsequently, n-heptane 300 g was added and stirred for 30 minutes at 20 ~ 40°C, and when the liquid was held stationary, it separated into 2 layers. The top layer (n-heptane layer) was taken out, and n-heptane 200 g was added again to the bottom layer (dipropyleneglycoldiethylether layer), and after stirring, the liquid was held stationary, and then the top layer was taken out. The similar extraction operation by n-heptane was further repeated two more times. After concentrating the n-heptane extracted liquid (4 repetitions) obtained in this manner, dimethylcyclohexylchlorosilane 60.0 g (yield 87 %) of the boiling point 88 ~ 92°C/17 mmHg was obtained by distillation.

[0025] Example 11

By the same procedure as the example 10 except that n-octyl chloride 74.3 g (0.5 mole) was used instead of cyclohexyl chloride in the example 10 and the catalyst (copper acetylacetonate) was not used, dimethyl n-octylchlorosilane 72.6 g (yield 90 %) of the boiling point 84 ~ 87°C/8 mmHg was obtained.

[0026] Example 12

Magnesium 12.2 g (0.5 mole), diethyleneglycoldibutylether 120 g, and toluene 50 g were loaded in a flask of 500 ml furnished with a thermometer, a reflux condenser, a stirrer, a dropping funnel, and a gas-blowing apparatus, and heated to 50°C in nitrogen atmosphere,

and methyl bromide 47.5 g (0.5 mole) was blown in while maintaining the liquid at 50 ~ 60°C by taking 3 hours. After completion of the blowing-in, the reactants were stirred at 50 ~ 60°C for 3 hours, and methylmagnesium bromide (Grignard reagent) was obtained. Subsequently, n-hexane 100 g and diphenyldichlorosilane 98.8 g (0.39 mole) were loaded in a flask of 1000 ml furnished with a thermometer, a reflux condenser, a stirrer, and a dropping funnel, and this Grignard reagent was dropped while maintaining the liquid at 40 ~ 50°C by taking 3 hours. After completion of the dropping, the liquid was stirred for 3 hours at 40 ~ 50°C. After completion of the reaction, n-hexane 300 g was added and stirred for 30 minutes at 20 ~ 40°C, and when the liquid was held stationary, it separated into 2 layers. The top layer (n-hexane layer) was taken out, and n-hexane 200 g was added again to the bottom layer (diethyleneglycoldibutylether layer), and after stirring, the liquid was held stationary, and then the top layer was taken out. The similar extraction operation by n-hexane was further repeated two more times. After concentrating the n-hexane extracted liquid (4 repetitions) obtained in this manner, methyldiphenylchlorosilane 68.0 g (yield 75 %) of the boiling point 140 ~ 145°C/5 mmHg was obtained by distillation. [0027]

[Effect of the invention] As is clear from the description of the examples 1 ~ 12, when the Grignard reagent, of which the solvent is a specific polyalkyleneglycoldialkylether, and a silicic compound are subjected to coupling reaction, the reaction liquid mixture forms a uniform solution, and there is no need to go through the process for removal of by-product such as magnesium halide complex, etc., and even in the case when the product is of high boiling point, by using hydrocarbon base solvent to the reaction liquid mixture for extraction and purification, industrial production of halogen atom-bonded silicic compound can be carried out easily, safely, and in high yield.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-333374

(43) 公開日 平成8年(1996)12月17日

(51) Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 F 1 技術表示箇所
C 0 7 F 7/12 C 0 7 F 7/12 F

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-170352

(22) 出願日 平成7年(1995)6月12日

(71) 出願人 000227342

日東化成株式会社

大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号

(72) 発明者 坂本 憲彦

大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号 日東化成株式会社内

(72) 発明者 藤川 正澄

大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号 日東化成株式会社内

(72) 発明者 羽田 英男

大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号 日東化成株式会社内

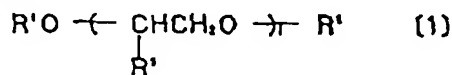
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン原子の結合したケイ素化合物の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 一般式 (1)

【化1】



(R¹、R²：炭素数1～8のアルキル基、R³：水素原子又はメチル基、n：1～6の整数) で表わされるポリアルキレングリコールジアルキルエーテルを溶媒とするグリニャール試薬とケイ素化合物をカップリング反応した後、反応混合液について炭化水素系の溶媒を用いて抽出・精製することを特徴とするハロゲン原子の結合したケイ素化合物の製造方法。

【効果】 本発明の製造方法によれば、カップリング反応で生ずる塩化マグネシウム錯体等の副生物を除去する操作を必要とせず、生成物が高沸点である場合でも簡易に、かつ、安全に高収率でハロゲン原子の結合したケイ素化合物を工業的に生産できる。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成14年1月9日(2002.1.9)

【公開番号】特開平8-333374

【公開日】平成8年12月17日(1996.12.17)

【年通号数】公開特許公報8-3334

【出願番号】特願平7-170352

【国際特許分類第7版】

C07F 7/12

【F1】

C07F 7/12 F

【手続補正書】

【提出日】平成13年6月27日(2001.6.27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

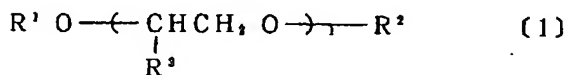
【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

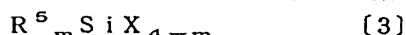
【請求項1】 一般式〔1〕



(式中 R^1 、 R^2 は炭素数1～4のアルキル基で同一であっても異なってもよく、 R^3 は水素原子又はメチル基を、 n は2～4の整数をそれぞれ示す)で表されるポリアルキレングリコールジアルキルエーテル溶媒の存在下、一般式〔2〕



(式中 R^4 は炭化水素基を、 X はハロゲン原子をそれぞれ示す)で表されるグリニャール試薬と一般式〔3〕



(式中 R^5 は炭化水素基又は水素原子を、 X はハロゲン原子を、 m は0～2の整数をそれぞれ示す)で表されるケイ素化合物をカップリング反応した後、反応混合液から一般式〔4〕



(式中 R^4 、 R^5 は炭化水素基又は水素原子を、 X はハロゲン原子を、 $m+n$ は1～3の整数をそれぞれ示す)で表されるケイ素化合物を、 n -ヘキサン、シクロヘキサン、 n -ヘプタン、 n -オクタン、 n -デカン、 n -ウンデカン及び n -ドデカンからなる群から選ばれる炭化水素系の溶媒をカップリング反応の前又は後に加え

て、抽出・精製することを特徴とするハロゲン原子の結合したケイ素化合物の製造方法。

【手続補正2】

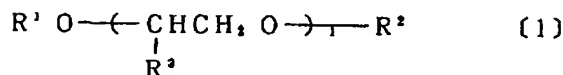
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】 本発明は、一般式〔1〕



(式中 R^1 、 R^2 は炭素数1～4のアルキル基で同一であっても異なってもよく、 R^3 は水素原子又はメチル基を、 n は2～4の整数をそれぞれ示す)で表されるポリアルキレングリコールジアルキルエーテル溶媒の存在下、一般式〔2〕

【手続補正3】

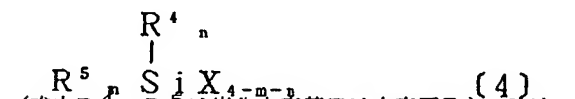
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】



(式中 R^4 、 R^5 は炭化水素基又は水素原子を、 X はハロゲン原子を、 $m+n$ は1～3の整数をそれぞれ示す)で表されるケイ素化合物を、 n -ヘキサン、シクロヘキサン、 n -ヘプタン、 n -オクタン、 n -デカン、 n -ウンデカン及び n -ドデカンからなる群から選ばれる炭化水素系の溶媒をカップリング反応の前又は後に加えて、抽出・精製することを特徴とするハロゲン原子の結合したケイ素化合物の製造方法である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】 一般式〔1〕で表される溶媒としてのポリアルキレングリコールジアルキルエーテルとしては、例えばジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコー

ルエチルメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールイソプロピルメチルエーテル、ジプロピレングリコールイソプロピルエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテルおよびトリプロピレングリコールジメチルエーテルを挙げることができる。

特開平8-333374

(43) 公開日 平成8年(1996)12月17日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 F 7/12			C 0 7 F 7/12	F

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁)

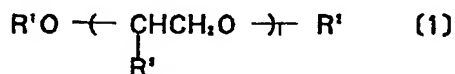
(21) 出願番号	特願平7-170352	(71) 出願人	000227342 日東化成株式会社 大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号
(22) 出願日	平成7年(1995)6月12日	(72) 発明者	坂本 憲彦 大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号 日東化成株式会社内
		(72) 発明者	藤川 正澄 大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号 日東化成株式会社内
		(72) 発明者	羽田 英男 大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号 日東化成株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン原子の結合したケイ素化合物の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 一般式〔1〕

【化1】

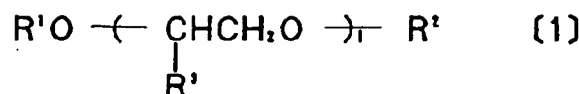


(R¹、R² : 炭素数1～8のアルキル基、R³ : 水素原子又はメチル基、n : 1～6の整数) で表わされるポリアルキレングリコールジアルキルエーテルを溶媒とするグリニャール試薬とケイ素化合物をカップリング反応した後、反応混合液について炭化水素系の溶媒を用いて抽出・精製することを特徴とするハロゲン原子の結合したケイ素化合物の製造方法。

【効果】本発明の製造方法によれば、カップリング反応で生ずる塩化マグネシウム錯体等の副生物を除去する操作を必要とせず、生成物が高沸点である場合でも簡易に、かつ、安全に高収率でハロゲン原子の結合したケイ素化合物を工業的に生産できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】一般式〔1〕



(式中 R^1 、 R^2 は炭素数1～8のアルキル基で同一であっても異なってもよく、 R^3 は水素原子又はメチル基を、 n は1～6の整数をそれぞれ示す)で表されるポリアルキレングリコールジアルキルエーテルを溶媒とする一般式〔2〕

【化2】

(式中 R^4 は炭化水素基を、 X はハロゲン原子をそれぞれ示す)で表されるグリニャール試薬と一般式〔3〕

【化3】

(式中 R^5 は炭化水素基又は水素原子を、 X はハロゲン原子を、 m は0～2の整数をそれぞれ示す)で表されるケイ素化合物をカップリング反応した後、反応混合液から一般式〔4〕

【化4】

(式中 R^4 、 R^5 は炭化水素基又は水素原子を、 X はハロゲン原子を、 $m+n$ は1～3の整数をそれぞれ示す)で表されるケイ素化合物を炭化水素系の溶媒を用いて抽出・精製することを特徴とするハロゲン原子の結合したケイ素化合物の製造方法。

【請求項 2】請求項 1 記載の製造方法であって、炭化水素系の溶媒が n -ヘキサン、シクロヘキサン、 n -ヘプタン、 n -オクタン、 n -デカン、 n -ウンデカン、 n -ドデカンであるハロゲン原子の結合したケイ素化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ハロゲン原子の結合したケイ素化合物の工業的生産に適した製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ハロゲン原子の結合したケイ素化合物は、医薬品製造過程における保護基、界面活性剤の原料、ポリマーの改質剤、その他中間体として今日広く利用されている。しかし、ハロゲン原子の結合したケイ素化合物は、その化学構造として分子中に $\text{Si}-\text{X}$ 結合(X :ハロゲン)を有している為に、水と接触すれば直ちに加水分解し、また、その生産過程で反応缶等のステンレス部分を腐食するので、工業的生産をするのに迂遠

【化1】

な工程を経なければならないのが現状である。そして、かかるハロゲン原子の結合したケイ素化合物は、一般的にはグリニャール試薬を用いて生産され、その反応溶媒としてテトラヒドロフラン (THF)、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル等の溶媒がよく利用されている。しかし、これらのエーテル溶媒を用いれば、グリニャール試薬とケイ素化合物のカップリング反応で副生する塩化マグネシウム-エーテル錯体が、エーテル溶媒に溶解されず結晶として多量に析出してくる。したがって、生成物を単離・精製する為には、まずカップリング反応で析出した多量の結晶を濾過等の方法により除去する操作を経なければ、その後の蒸留等による精製が困難となる。濾過によって塩化マグネシウム-エーテル錯体を除去するには、生成物の腐食性ゆえに腐食に耐える高価な生産設備が必要となり、また、錯体の濾過による除去に際して引火性が高く、臭気の強いエーテル溶媒が蒸散するので作業環境が悪化し、さらに、除去された錯体を水等で処理するのに発熱を伴い、後処理工程も面倒となる。

【0003】

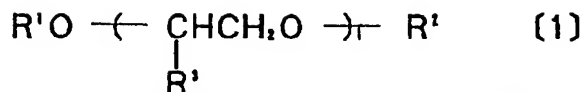
【発明が解決しようとする課題】このようなことから、本発明者等は、グリニャール試薬の溶媒として従来から用いられてきたTHF、ジエチルエーテル等のエーテル溶媒に代えて、特定のポリアルキレングリコールジアルキルエーテル溶媒を使用すれば、カップリング反応後においてハロゲン化マグネシウム錯体の結晶が全く析出しない均一な反応混合液が得られることを見出した。しかし、この方法で使用されるポリアルキレングリコールジアルキルエーテル溶媒の沸点は170～300℃と高沸点であることから、生成物が高沸点のケイ素化合物である場合には、反応混合液から直接蒸留によって単離・精製するのが困難となる。

【0004】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者等は、ハロゲン原子の結合したケイ素化合物の工業的な生産方法を鋭意研究したところ、特定のポリアルキレングリコールジアルキルエーテルを溶媒とするグリニャール試薬とケイ素化合物をカップリング反応した後、反応混合液について炭化水素系の溶媒を用いて抽出・精製すれば簡易に、かつ、安全に高収率で目的物であるハロゲン原子の結合したケイ素化合物が得られることを見出した。

【0005】本発明は、一般式〔1〕

【化5】



(式中 R^1 、 R^2 は炭素数1～8のアルキル基で同一であっても異なってもよく、 R^3 は水素原子又はメチル基を、1は1～6の整数をそれぞれ示す)で表されるポリアルキレングリコールジアルキルエーテルを溶媒とする一般式〔2〕

【0006】

【化6】

(式中 R^4 は炭化水素基を、 X はハロゲン原子をそれぞれ示す)で表されるグリニャール試薬と一般式〔3〕

【0007】

【化7】

(式中 R^5 は炭化水素基又は水素原子を、 X はハロゲン原子を、 m は0～2の整数をそれぞれ示す)で表されるケイ素化合物をカップリング反応した後、反応混合液から一般式〔4〕

【0008】

【化8】

(式中 R^4 、 R^5 は炭化水素基又は水素原子を、 X はハロゲン原子を、 $m+n$ は1～3の整数をそれぞれ示す)で表されるケイ素化合物を炭化水素系の溶媒を用いて抽出・精製することと特徴とするハロゲン原子の結合したケイ素化合物の製造方法である。

【0009】本発明の製造方法では、カップリング反応後の反応混合液について n -ヘキサン、シクロヘキサン、 n -ヘプタン、 n -オクタン、 n -デカン、 n -ウンデカン、 n -ドデカン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒を用いて抽出すれば、簡易、かつ、高収率でハロゲン原子の結合したケイ素化合物を他の副生物が混入することなく単離することができ、これらの炭化水素系溶媒は、カップリング反応の前を問わず加えることができるが、グリニャール試薬の調製に際してあらかじめ加えておけば、グリニャール試薬の粘度を低下させ、該試薬の収率を向上させる効果も期待できる。

【0010】本発明のグリニャール試薬は、一般式

〔1〕で表されるポリアルキレングリコールジアルキルエーテルを溶媒として調製される。ポリアルキレングリコールジアルキルエーテルを溶媒として用いるのは、一般式〔2〕のグリニャール試薬と一般式〔3〕のケイ素化合物をカップリング反応した反応混合液を、副生するハロゲン化マグネシウム錯体が結晶として析出することのない均一な溶液状態に保つためである。

【0011】一般式〔1〕で表されるポリアルキレングリコールジアルキルエーテルとしては、例えばジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールイソプロピルメチルエーテル、ジプロピレングリコールイソプロピルエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、ペンタエチレングリコールジメチルエーテル、ヘキサエチレングリコールジメチルエーテル等を挙げることができる。

【0012】なお、テトラヒドロフラン（THF）、ジエチルエーテル等の溶媒でグリニャール試薬を調製した後、これらの溶媒を本発明に係るポリアルキレングリコールジアルキルエーテル溶媒と交換しても、当初からポリアルキレングリコールジアルキルエーテルを溶媒とするグリニャール試薬を用いた場合と同様の効果がある。

【0013】本発明の製造方法で使用される一般式

〔2〕で表されるグリニャール試薬($\text{R}^4 \text{MgX}$)で、 R^4 としてはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、シクロアルキル基、アリール基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。具体例としては、メチルマグネシウムクロライド、メチルマグネシウムブロマイド、エチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムブロマイド、プロピルマグネシウムクロライド、プロピルマグネシウムブロマイド、 i -プロピルマグネシウムクロライド、 i -プロピルマグネシウムブロマイド、ブチルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムブロマイド、 i -ブチルマグネシウムクロライド、 i -ブチルマグネシウムブロマイド、 s - sec -ブチルマグネシウムクロライド、 s - sec -ブチルマグネシウムブロマイド、 t -ブチルマグネシウムクロライド、 t -ブチルマグネシウムブロマイド、アミルマグネシウムクロライド、ヘキシルマグネシウムクロライド、オクチルマグネシウムクロライド、デシルマグネシウムクロライド、ドデシルマグネシウムクロライド、ビニルマグネシウムクロライド、アリルマグネシウムクロライド、1-プロペニルマグネシウムクロライド、1-メチルビニルマグネシウムクロライド、2-ブテニルマグネシウムクロライド、ベンジルマグネシウムクロライド、シクロペンチルマグネシウムクロライド、シクロヘキシルマグネシウムクロライド、シクロオクチルマグネシウムクロライド、2-プロピニルマグネシウムクロライド、エチニルマグネシウムクロライド、フェニルマグ

ネシウムクロライド、フェニルマグネシウムブロマイド、*o*-トリルマグネシウムクロライド、*p*-トリルマグネシウムクロライド、フルオロフェニルマグネシウムクロライド、キシリルマグネシウムクロライド等がある。一般式〔2〕で表されるグリニャール試薬は、一般式〔1〕で表されるポリアルキレングリコールジアルキルエーテルを溶媒として調製されるが、調製に際して*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-デカン、*n*-ウンデカン、*n*-ドデカン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒をあらかじめ添加しておけば、グリニャール試薬の粘度を低下させ、該試薬の収率を向上させる効果も期待できる。

【0014】本発明の製造方法で用いられる一般式〔3〕で表されるケイ素化合物〔R⁵_mSiX_{4-m}〕で、R⁵はアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基等の炭化水素基若しくは水素原子であり、また、Xは、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子である。一般式〔3〕で表されるケイ素化合物としては、例えばテトラクロロシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、アリルトリクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン等が挙げられる。

【0015】一般式〔2〕で表されるグリニャール試薬と一般式〔3〕で表されるケイ素化合物とのカップリング反応は、触媒の存在下で行ってもよい。このカップリング反応に有効な触媒としては、例えばシアノ化合物、チオシアン酸化合物又はアセチルアセトネート化合物等の触媒が挙げられ、具体例としてはシアン化銅、シアン化銀、シアン化水銀、トリブチル錫シアニド、トリメチルシリルシアニド、チオシアン酸銅、チオシアン酸銀、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カルシウム、チオシアン酸テトラブチルアンモニウム、銅アセチルアセトネート、ニッケルアセチルアセトネート、コバルトアセチルアセトネート、マグネシウムアセチルアセトネート、亜鉛アセチルアセトネート、鉄アセチルアセトネート、マンガンアセチルアセトネート、カルシウムアセチルアセトネート等がある。

【0016】本発明の製造方法によって合成される一般式〔4〕で表されるハロゲン原子の結合したケイ素化合物を以下に列挙するが、これらに限定されるものではない。例えば*t*-ブチルジフェニルクロロシラン、*t*-ブチルフェニルジクロロシラン、ジ*t*-ブチルクロロシラン、エチル*t*-ブチルジクロロシラン、ジメチル*t*-ブチルクロロシラン、メチルジブチルクロロシラン、メチルフェニルジクロロシラン、ジメチルフェニルクロロシ

ラン、メチルフェニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、ビニルジフェニルクロロシラン、メチルビニルフェニルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、アリルジフェニルクロロシラン、ジメチルシクロヘキシルクロロシラン、メチルシクロヘキシルジクロロシラン、ジメチルベンジルクロロシラン、ジメチルオクチルクロロシラン、1,4-ビス(ジメチルクロロシリル)ベンゼン、メチルデシルジクロロシラン、メチルドデシルジクロロシラン、2-(ビシクロヘプチル)ジメチルクロロシラン等が挙げられる。

【0017】

【実施例】つぎに、実施例を挙げて本発明を説明するが、生成物等は、NMR及びガスクロマトグラフィーで同定し、既知サンプルと同一であることを確認した。

【0018】実施例1

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えた1000mlのフラスコに、マグネシウム12.2g(0.5mol)及びジエチレングリコールジブチルエーテル120gを仕込み、窒素雰囲気下で80℃に昇温し、*t*-ブチルクロライド46.2g(0.5mol)を80~90℃に保ちながら2時間かけて滴下した。滴下終了後、80~90℃で2時間攪拌して*t*-ブチルマグネシウムクロライドのジエチレングリコールジブチルエーテル溶液(グリニャール試薬)を得た。このグリニャール試薬にシアン化銅0.35gを加えて攪拌しながら、ジフェニルジクロロシラン98.8g(0.39mol)を50~60℃に保つように2時間かけて滴下した。滴下終了後、60℃で3時間攪拌した(フラスコ内は、暗赤色透明でMgCl₂の結晶の析出は認められなかった)。つぎに、*n*-ヘプタン300gを加えて、20~40℃で30分間攪拌後静置すると二層に分離した。上層(*n*-ヘプタン層)を分取し、下層(ジエチレングリコールジブチルエーテル層)に再度*n*-ヘプタン200gを加えて、攪拌後静置して上層を分取した。さらに、*n*-ヘプタンによる同様の抽出操作を二度繰り返した。こうして得られた*n*-ヘプタン抽出液(4回分)を濃縮した後、蒸留して沸点182~186℃/5mmHgの*t*-ブチルジフェニルクロロシラン87.9g(収率82%)を得た。

【0019】実施例2~5

実施例1のジフェニルジクロロシランの代わりに、フェニルトリクロロシラン、トリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシランを用いる以外は、実施例1と同様の操作をしてハロゲン原子の結合したケイ素化合物を得た。これらの結果を第1表に示す。

【0020】

【表1】

第 1 表

	一般式 (3) のケイ素化合物	生成物: 一般式 (4)	沸点 (°C/mmHg)	収量 (収率)
実施例 1	ジフェニルジクロロシラン(98.8g)	ｔ-ブチルジフェニルクロロシラン	182-186/5	87.9g (82%)
実施例 2	フェニルトリクロロシラン(82.5g)	ｔ-ブチルフェニルジクロロシラン	123-126/25	59.1g (65%)
実施例 3	トリクロロシラン(26.4g)	ジ-ｔ-ブチルクロロシラン	81-84/45	23.6g (65%)
実施例 4	エチルトリクロロシラン(63.8g)	エチル-ｔ-ブチルジクロロシラン	148-150/760	63.5g (88%)
実施例 5	ジメチルジクロロシラン(50.3g)	ジメチル-ｔ-ブチルクロロシラン	123-125/760	51.1g (87%)

【0021】実施例 6

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えた 500ml のフラスコに、マグネシウム 12.2g (0.5mol)、ジエチレングリコールジエチルエーテル 98g 及びトルエン 32g を仕込み、窒素雰囲気下で 85℃ に昇温し、クロルベンゼン 56.3g (0.5mol) を 85～90℃ に保ちながら 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、85～90℃ で 3 時間攪拌してフェニルマグネシウムクロライド (グリニャール試薬) を得た。つぎに、温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えた 1000ml のフラスコに、*n*-ヘキサン 100g 及びメチルトリクロロシラン 58.3g (0.39mol) を仕込み、このグリニャール試薬を 40～50℃ に保つように 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、50～55℃ で 3 時間攪拌した。反応終了後、*n*-ヘキサン 300g を加えて、20～40℃ で 30 分間攪拌後

静置すると二層に分離した。上層 (*n*-ヘキサン層) を分取し、下層 (ジエチレングリコールジエチルエーテル層) に再度 *n*-ヘキサン 200g を加えて、攪拌後静置して上層を分取した。さらに、*n*-ヘキサンによる同様の抽出操作を二度繰り返した。こうして得られた *n*-ヘキサン抽出液 (4 回分) を濃縮した後、蒸留して沸点 79～83℃/5mmHg のメチルフェニルジクロロシラン 58.1g (収率 78%) を得た。

【0022】実施例 7～9

実施例 6 のメチルトリクロロシランの代わりに、ジメチルジクロロシラン、メチルジクロロシラン、ビニルトリクロロシランを用いる以外は、実施例 6 と同様の操作をしてハロゲン原子の結合したケイ素化合物を得た。これらの結果を第 2 表に示す。

【0023】

【表 2】

第 2 表

	一般式 (3) のケイ素化合物	生成物: 一般式 (4)	沸点 (°C/mmHg)	収量 (収率)
実施例 6	メチルトリクロロシラン(58.3g)	メチルフェニルジクロロシラン	79-83/5	58.1g (78%)
実施例 7	ジメチルジクロロシラン(50.3g)	ジメチルフェニルクロロシラン	82-86/17	60.4g (91%)
実施例 8	メチルジクロロシラン(44.9g)	メチルフェニルクロロシラン	85-89/42	55.2g (92%)
実施例 9	ビニルトリクロロシラン(31.5g)	ビニルジフェニルクロロシラン	145-149/2	35.8g (75%)

【0024】実施例 10

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えた 1000ml のフラスコに、マグネシウム 12.2g (0.5mol) 及びジプロピレングリコールジエチルエーテル 100g を仕込み、窒素雰囲気下で 80℃ に昇温し、シクロヘキシルクロライド 59.3g (0.5mol) を 80～90℃ に保ちながら 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、80～90℃ で 3 時間攪拌してシクロヘキシルマグネシウムクロライドのジプロピレングリコールジエチルエーテル溶液 (グリニャール試薬) を得た。このグリニャール試薬に銅アセチルアセトネート 0.5g を加えて攪拌しながら、ジメチルジクロロシラン 50.3g (0.39mol) を 50～60℃ に保つように 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、60℃ で 3 時間攪拌した。つぎに、*n*-ヘプタン 300g を加え

て、20～40℃ で 30 分間攪拌後静置すると二層に分離した。上層 (*n*-ヘプタン層) を分取し、下層 (ジプロピレングリコールジエチルエーテル層) に再度 *n*-ヘプタン 200g を加えて、攪拌後静置して上層を分取した。さらに、*n*-ヘプタンによる同様の抽出操作を二度繰り返した。こうして得られた *n*-ヘプタン抽出液 (4 回分) を濃縮した後、蒸留して沸点 88～92℃/17mmHg のジメチルシクロヘキシルクロロシラン 60.0g (収率 87%) を得た。

【0025】実施例 11

実施例 10 のシクロヘキシルクロライドの代わりに、*n*-オクチルクロライド 74.3g (0.5mol) を使用し、触媒 (銅アセチルアセトネート) を用いないこと以外は実施例 10 と同様の操作をして沸点 84～87℃/8mmHg のジメチル*n*-オクチルクロロシラン 7

2. 6 g (収率90%)を得た。

【0026】実施例12

温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下ロート及びガス吹き込み装置を備えた500mlのフラスコに、マグネシウム12.2 g (0.5 mol)、ジエチレングリコールジブチルエーテル120 g及びトルエン50 gを仕込み、窒素雰囲気下で50℃に昇温し、メチルブロマイド47.5 g (0.5 mol)を50～60℃に保ちながら3時間かけて吹き込んだ。吹き込み終了後、50～60℃で3時間攪拌してメチルマグネシウムブロマイド(グリニャール試薬)を得た。つぎに、温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えた1000mlのフラスコに、n-ヘキサン100 g及びジフェニルジクロルシラン98.8 g (0.39 mol)を仕込み、このグリニャール試薬を40～50℃に保つように3時間かけて滴下した。滴下終了後、40～50℃で3時間攪拌した。反応終了後、n-ヘキサン300 gを加えて、20～40℃で30分間攪拌後静置すると二層に分離し

た。上層(n-ヘキサン層)を分取し、下層(ジエチレングリコールジブチルエーテル層)に再度n-ヘキサン200 gを加えて、攪拌後静置して上層を分取した。さらに、n-ヘキサンによる同様の抽出操作を二度繰り返した。こうして得られたn-ヘキサン抽出液(4回分)を濃縮した後、蒸留して沸点140～145℃/5 mm Hgのメチルジフェニルクロルシラン68.0 g (収率75%)を得た。

【0027】

【発明の効果】実施例1～12の記載から明らかなように、特定のポリアルキレングリコールジアルキルエーテルを溶媒とするグリニャール試薬とケイ素化合物をカップリング反応した反応混合液は均一な溶液となるので、塩化マグネシウム錯体等の副生物を除去する操作段階を経る必要がなく、生成物が高沸点の場合でも反応混合液について炭化水素系溶媒を用いて抽出・精製すれば簡易に、かつ、安全に高収率でハロゲン原子の結合したケイ素化合物を工業的に生産することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 勝村 龍一

大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14

号 日東化成株式会社内